

RUBBER LATEX CONTAINING WATER IN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**Publication number:** JP2001323033 (A)**Publication date:** 2001-11-20**Inventor(s):** TAKAGI AKIRA; MIZUTA TOSHIO; HASHIMOTO TOMOMICHI; MORI TOSHIYUKI; SUMIYA MITSUO**Applicant(s):** KANEKA FUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- International:** C08F2/16; C08C1/00; C08F255/00; C08F265/04; C08F279/02; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/04; C08L77/00; C08F2/12; C08C1/00; C08F255/00; C08F265/00; C08F279/00; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08F291/00; C08F2/16**- European:** C08F255/00; C08F265/04; C08F279/02; C08F285/00; C08F291/00; C08L51/04; C08L51/04; C08L77/00**Application number:** JP20000140562 20000512**Priority number(s):** JP20000140562 20000512**Also published as:** EP1241195 (A1) EP1241195 (A4) US2002177634 (A1) US6747083 (B2) TW282342 (B)

more >>

Abstract of JP 2001323033 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent rubber latex for an impact resistance improving agent for thermoplastic resin. **SOLUTION:** A rubber latex containing water in the latex particles is produced by the seed polymerization using a small amount of a seed polymer having strong hydrophilicity and sufficiently swelling with the monomer of the produced rubber. The latex is used in the production of a graft copolymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-323033

(P2001-323033A)

(43)公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 291/00
2/16

識別記号

F I

C 0 8 F 291/00
2/16

テ-マコト⁸(参考)

4 J 0 1 1
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-140562(P2000-140562)

(22)出願日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 高木 彰

兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13-202

(72)発明者 水田 利雄

兵庫県高砂市荒井町小松原5-4-12

(72)発明者 橋本 友道

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63光雲寮

(72)発明者 森 稔幸

兵庫県明石市東野町1982-2-512

(72)発明者 角谷光雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-1-32

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粒子中に水を含むゴムラテックス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 热可塑性樹脂用の優れた耐衝撃改良剤用ゴムラテックスをうる。

【解決手段】 強い親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる、粒子中に水を含むゴムラテックスを得てグラフト共重合の製造に使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性があり、かつ重合するゴムのモノマーに膨潤するポリマーをシードとして用いたシード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項2】 シードポリマーをラテックスゴム100重量部当たり0.1～25重量部用いることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項3】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項4】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス。

【請求項5】 親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに膨潤するシードポリマーを用いてシード重合を行うことを特徴とする粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項6】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項7】 親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項8】 シードポリマーの合成に水溶性開始剤を

用いた乳化重合を用いることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法。

【請求項9】 請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスを用いグラフト共重合して得られる熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良するためにはジエン系ゴムまたはアクリレート系ゴムの共重合体を配合することが知られている。例えば特告昭39-19035に示された方法等がある。更に耐衝撃性を向上させるためゴム成分に種々の工夫が行われ、例えばゴム成分の粒子径を大きくする方法(特公昭42-22541)やゴム成分のTgを低くする方法(特開平2-1763 特開平8-100095)が提案されている

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし これらのゴム成分の工夫だけでは大幅な耐衝撃性の向上を期待する市場の要望に応えることは難しかったり、あるいは、原料費が大幅に上がる等の問題を残している

【0004】

【課題を解決するための手段】塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上のために上記のようなゴムの共重合体が配合され、成型体の応力集中やゴム中のボイドの発生 拡大に重要な役割をはたしている 応力集中をはかるためには弾性率が熱可塑性樹脂の弾性率より大幅に低いゴム成分の導入が必須である ゴム中のボイドの発生や拡大は特に衝撃試験時のエネルギー吸収量の大きい剪断降伏の成長に大きく寄与し ゴム含有熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上に結びつくことが予測される

【0005】従って、ゴム成分中のボイドの発生や拡大をどう促進していくかが非常に重要になると考えられる 成形体の衝撃時(応力下)のゴム成分中のボイドの発生・拡大はゴムの架橋状態に大きく影響されることが考えられる また ゴム成分を予め中空にした場合 応力下にボイドの拡大が容易に進む可能性がある そこで発明者らは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性を大幅に向上させるゴム含有共重合体用の新しいゴムラテックスの製造法について種々検討し、強い親水性がありかつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックスが最適であることを見出した。

【0006】即ち、本発明は、親水性があり、かつ重合するゴムのモノマーに膨潤するポリマーをシードとして用いたシード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス(請求項1)、シードポリマーをラテックスゴム100重量部当たり0.1～25重量部用いること

を特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス（請求項2）、親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス（請求項3）、親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックス（請求項4）、親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに膨潤するシードポリマーを用いてシード重合を行うことを特徴とする粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法（請求項5）、親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が10～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が3～20倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法（請求項6）、親水性の指標として、乾燥シードポリマーに20倍量の水を加えて1時間攪拌した後の水可溶物質の水への抽出率を用い、その値が50～100%であり、ゴムモノマーの膨潤性の指標として、シードポリマーの50倍量のゴムモノマーをシードポリマーラテックスに添加して1時間攪拌後のラテックス粒子径と元の粒子径の比から求めた膨潤体積比を用い、その値が5～15倍であり、シード重合をモノマー連続追加にすることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法（請求項7）、シードポリマーの合成に水溶性開始剤を用いた乳化重合を用いることを特徴とする請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法（請求項8）及び請求項1記載の粒子中に水を含むゴムラテックスを用いグラフト共重合して得られる熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤（請求項9）に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】中空粒子の合成は塗料分野やプラスチックの軽量化分野などでよく行われており種々の方法がある 例えは (a) W/O/Wエマルジョンを作成しO

層のモノマーを重合させる方法 (O:親油性 W:親水性)
(b)膨潤性のコアを有するコア・シェル粒子をシェル1層のTg以上の温度で膨潤させて中空化する方法 (c)溶解度パラメーターの異なるポリマーの二段重合による方法
(d)架橋性モノマーと親水性モノマーを含む重合性モノマーと油性物質を水中で微分散してO/Wエマルジョンを作りモノマーを重合して油性物質を除去する方法 (e)粒子中に共重合されているカルボン酸の酸 アルカリ条件下における粒子中での移動を利用する方法等がよく知られている(杉村孝明ら「合成ラテックスの応用」P285)。

【0008】本発明の粒子中に水を含むゴムラテックスの製造方法は、これらのこととは異なり、強い親水性を持ちかつ生成するゴムのモノマーに十分に膨潤するシードポリマーを少量用いたシード重合によって重合の進行と共に粒子内に水の詰まった空隙を含むラテックスを得る方法である。ラテックス状態でゴム粒子中に水を含み、空隙が存在する様子は、ラテックスを親水性のあるエポキシ樹脂等で包埋した後 4酸化ルテニウム等で染色してTEM観察することにより確認できる またマイクロトラックUPA等によりゴムラテックスの粒子径を正確に求めた後 同じゴムラテックスの光散乱強度を測定することによって空隙率を算出できる 本発明で得られた粒子中に水を含むゴムラテックスに、熱可塑性樹脂と相溶するポリマーを生成する单量体等をグラフト重合してゴム含有グラフト共重合体を得た後、熱可塑性樹脂に配合して成型を行い、高い衝撃強度を得ることができる。

【0009】本発明に用いるシードポリマーは通常の乳化重合でも得られるが、合成法を特に限定しない。シードポリマーはアクリル酸ブチルゴムやブタジエン系ゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチルースチレン共重合体やスチレンーアクリロニトリル共重合体等の硬質重合体でも問題ないが、水を粒子内に取り込むために、次の段階で生成するゴムのモノマーに十分膨潤することと強い親水性を持つ必要がある。

【0010】シードポリマーのゴム成分モノマーに対する膨潤性を向上させる方法としては、まず極性等がゴム成分モノマーに適したシードポリマーにすることが重要であり、次に連鎖移動剤の使用、高い重合温度や多い開始剤利用の選択などによりシードポリマーの分子量を著しく低くすることが有効である。

【0011】シードポリマーに親水性を付与する方法としては、シードポリマーに親水性のモノマーを用いたり、親水性の強い開始剤末端基を導入したり、あるいは連鎖移動剤の使用、特に多量の使用、高い重合温度や多い開始剤利用の選択などによりシードポリマーの分子量を著しく低くすることが有効である。開始剤の使用量はシードポリマーに用いるモノマー100重量部に対し好ましくは10～50重量部部、より好ましくは15～3

5重量部である。代表的な親水性の高い開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムがあげられる。重合温度は好ましくは40～60℃、より好ましくは50～60℃である。連鎖移動剤としては特に制限ではなく、通常用いられるn-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタンなどメルカプタン類が用いられる。

【0012】本発明に用いられるゴム成分はガラス転移温度が0℃以下のゴム弾性体であればどのようなものでもよいがガラス転移温度は低い方が好ましい。このような条件を満たすものの例としてジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、オレフィン系ゴムがあるがこれらだけに限定されるものではない。ジエン系ゴムとしてはブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等がアクリル系ゴムとしてはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエン-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム等がシリコン系ゴムとしてはポリジメチルシロキサンゴム等が、またオレフィン系ゴムとしてはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどがある。

【0013】ゴム重合に用いる架橋剤はゴム粒子が成型時に崩れてばらばらになるのを防ぐ働きをする。使用量が多すぎると成型時に崩れることは全くなくなるが衝撃時(応力下)にボイドが拡がりにくくなり最終成型体の衝撃強度が大幅には向上しない。架橋性单量体としてはメタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等があげられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。架橋剤の使用量はゴム成分单量体100重量%に対し0～5重量部、好ましくは0.1～3重量部である。

【0014】ゴム粒子の存在下に、单量体を重合する際、ゴム粒子にそのまま单量体の重合を行ってグラフト重合体を得てもよいし、ゴム粒子の酸肥大や塩肥大等の肥大技術によって大きなグラフト重合体にすることもできる。

【0015】本発明のグラフト共重合体はゴム成分30～90重量部、好ましくは60～88重量部の存在下に单量体10～70重量部、好ましくは12～40重量部を重合して成る。ゴム成分が30重量部未満では耐衝撃性の改良効果が小さく、また90重量部を越えると配合された成形体の成型時に耐衝撃性改良剤の粒子が崩れ成形体の耐衝撃性の改良効果が小さくなる。

【0016】ゴム粒子の存在下に重合する单量体としては(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物、塩化ビニルのうち少なくとも1種を60重量%以上含む单量体あるいは单量体混合物である。(メタ)アクリル酸エステルとしてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート。

ト2-エチルヘキシルメタクリレート等やメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としてはスチレン、α-メチルスチレン、クロルスチレン等が挙げられる。シアノ化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0017】本発明の耐衝撃性改良剤が用いられる熱可塑性樹脂としては塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、カーボネート系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂、オレフィン系樹脂等が挙げられる。塩化ビニル系樹脂としてはポリ塩化ビニル、塩化ビニルを50重量%以上含有して酢酸ビニルやエチレン等の塩化ビニルと共重合可能な单量体との共重合物や塩素化塩化ビニル樹脂等が挙げられる。アクリル系樹脂としてはポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートを50重量%以上含有してメチルアクリレートやブチルアクリレートやスチレン等のメチルアクリレートと共重合可能な单量体との共重合物が挙げられる。スチレン系樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。カーボネート系樹脂としてはビスフェノール系ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート等が挙げられる。アミド系樹脂としてはナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン12等が挙げられる。エステル系樹脂としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。オレフィン系樹脂としてはポリプロピレン、ポリエチレン、環状ポリオレフィン等があげられる。これら熱可塑性樹脂100重量部に対し耐衝撃性改良剤は通常1～30重量部配合して用いられる。

【0018】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】(実施例1)水200重量部、オレイン酸ソーダ4重量部を混合後70℃に昇温し、液温が70℃に達した後、窒素置换を行う。その後ブチルアクリレート9重量部、アクリロニトリル1重量部、t-ドデシルメルカプタン3重量部の混合液を加える。30分後2%の過硫酸カリウム水溶液0.5重量部(固形分)を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート81重量部、アクリロニトリル9重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.04μmのシードラテックス(S-1)を得た。シードラテックスS-1の2重量部(固形分)と水50重量部を混合した後、これ

にブチルアクリレート98重量部、アリルメタクリレート0.3重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液0.75重量部(固体分)、水400重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させた乳化液を添加し、室温で1時間攪拌してシードポリマー粒子径を測定した。モノマー乳化液添加前後の粒子径比より膨潤体積比1.1倍を得た。またシードラテックスS-1を120°Cで乾燥して固体分5.00gのポリマーを得た。このポリマーに水100gを加えて室温で1時間攪拌を行った。シードポリマーは最初は水により膨張し、次にバラバラになって水に分散する。この分散液をろ紙を用いて汎過、乾燥し、ポリマーに溶け込んだ水がポリマー中の水溶性成分(この場合オレイン酸ソーダ)を溶かし出した抽出率90%を得た。

【0020】シードラテックスS-1の2重量部(固体分)と水50重量を混合した後50°Cに昇温した。液温が50°Cに達した後、窒素置換を行って2%の過硫酸カリウム水溶液0.4重量部(固体分)を加えた。これにブチルアクリレート98重量部、アリルメタクリレート0.3重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液0.75重量部(固体分)、水400重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させてた乳化液を6時間かけて連続追加し、その後2時間後重合した。平均空隙率50%、粒子径0.16μmの粒子中に水を含むゴムラテックス(R-1)を得た。

【0021】ゴムラテックスR-1の85重量部(固体分)を45°Cに昇温した後、5%ラウリル硫酸Na水溶液0.15重量部(固体分)、硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)0.0016重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド2Na塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加え、メチルメタクリレート15重量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.01重量部の混合液を1時間かけて連続追加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.19μmのグラフト共重合体ラテックス(G-1)を得た。

【0022】このグラフト共重合体ラテックス(G-1)を塩化カルシウムで凝固させ、熱処理、脱水、乾燥を行い、粉末状のグラフト共重合体(A-1)を得た。

【0023】重合度400の塩化ビニル樹脂(鐘淵化学工業株式会社製、カネビニルS400)100重量部に中空グラフト共重合体(A-1)9重量部、オクチル錫メルカプタイド3.0重量部、ステアリルアルコール1.0重量部、ステアリン酸アミド0.5重量部、モンタン酸ジオールエステル0.5重量部、加工助剤(鐘淵化学工業株式会社製、PA20)1.0重量部とをブレンドし、田辺プラスチック機械株式会社製50mm単軸押出し機(VS50-26型)を用い、回転数:30rpm、C1:140°C、C2:160°C、C3:160°C、C4:165°C、D:160°Cの条件で押し出加工し、樹脂ペレットを得た。次いで、三菱重工製射出成型機IS-170Gを用いて射出成型(C1:150

°C、C2:160°C、C3:170°C、ノズル:175°C、金型温度:40°C)を行い、ダンベル、アイゾット衝撃強度試験用テストピースを得た。JIS-K7110に従ってアイゾット衝撃強度を測定して結果を表1に示した。

【0024】(実施例2)シードポリマー重合時に使用するt-ドデシルメルカプタン量の3重量部を1重量部に、27重量部を9重量部に変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0025】(実施例3)シードポリマーの重合温度を50°Cに変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0026】(実施例4)シードポリマーの組成を1段目ブチルアクリレート5重量部、スチレン5重量部、2段目ブチルアクリレート45重量部、スチレン45重量部に変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0027】(実施例5)シードポリマーの組成を1段目スチレン10重量部、2段目スチレン90重量部に変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0028】(比較例1)ブチルアクリレート100重量部、アリルメタクリレート0.5重量部、5%ラウリル硫酸Na水溶液1.2重量部(固体分)、水450重量部の混合物をホモジナイザーにより微分散させて加え、室温で1時間攪拌した。硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部、パラメタンハイドロパーオキサイド1.0重量部を加え、40°Cで4時間重合させ空隙率0%、粒子径0.15μmの通常ゴムラテックス(R-2)を得た。

【0029】通常ゴムラテックスR-2の85重量部(固体分)を45°Cに昇温した後、5%ラウリル硫酸Na水溶液0.15重量部(固体分)、硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)0.001重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド2Na塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加え、メチルメタクリレート15重量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.01重量部の混合液を1時間かけて連続追加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.18μmの通常グラフト共重合体ラテックス(G-2)を得た。実施例1と同様に後処理・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0030】(比較例2)水200重量部、オレイン酸ソーダ4重量部を混合後、ブチルアクリレート10重量部、パラメタンハイドロパーオキサイド0.1重量部を

混合して50°Cに昇温した。50°Cに達した後、硫酸第一鉄($FeS_4 \cdot 7H_2O$)0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシリ酸ソーダ0.2重量部を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート9.0重量部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.9重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.04μmのシードラテックス(S-2)を得た。シードラテックスS-2を用いて実施例1と全く同様の後処理・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0031】(比較例3)シードポリマーの組成を比較例2のブチルアクリレートをスチレンに変更する以外は比較例2と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0032】(比較例4)シードポリマーの組成を比較例2のブチルアクリレートをメチルメタクリレートに変更する以外は比較例2と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0033】(比較例5)シードポリマー重合時に使用した1段目t-アーデシルメルカプタン量の3重量部をアリルメタクリレート0.05重量部に、2段目t-アーデシルメルカプタン量の2.7重量部を0.45重量部に変更する以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

組成	シードポリマーの重合				シードポリマー		ゴムの空隙率%	アイソット衝撃強度f·kg·cm/cm ²
	tDM部	ALMA部	開始剤	重合温度°C	膨潤体積比倍	水溶成分抽出率%		
実施例1	BA/AN=9/1	30	0	KPS	70	11	90	50
実施例2	BA/AN=9/1	10	0	KPS	70	5	40	20
実施例3	BA/AN=9/1	30	0	KPS	50	8	70	40
実施例4	BA/ST=5/5	30	0	KPS	70	10	80	45
実施例5	ST	30	0	KPS	70	5	30	10
比較例1	シードポリマーなし						0	17
比較例2	BA	0	0	PHO	50	2	0	0
比較例3	ST	0	0	PHO	50	2	0	0
比較例4	MMA	0	0	PHO	50	2	0	0
比較例5	BA/AN=9/1	0	2	KPS	70	2	0	0

BA:ブチルアクリレート

AN:アクリロニトリル

ST:スチレン

MMA:メチルメタクリレート

tDM:t-アーデシルメルカプタン

ALMA:アリルメタクリレート

KPS:過硫酸カリウム

PHO:パラメンタンハイドロパーオキサイド

【0035】

【発明の効果】強い親水性があり、かつ生成するゴムのモノマーに十分膨潤するシードポリマーを少量用いた、シード重合により得られる粒子中に水を含むゴムラテックス用いた耐衝撃改良剤が熱可塑性樹脂に対し優れた耐衝撃改良効果を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 JA03 JB16 JB22 JB26

KB19

4J026 AA17 AA45 AA56 AA68 AC09

AC10 AC15 AC32 AC35 BA02

BA03 BA05 BA06 BA07 BA08

BA10 BA17 BA27 BA28 BA31

BA43 BA45 BA46 BA50 BB01

BB02 BB03 BB04 DA04 DA07

DA10 DA14 FA04 FA06 GA01

GA08